



TITLE:

ガスクロマトグラフィーに関する 研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

三宅, 坦

CITATION:

三宅, 坦. ガスクロマトグラフィーに関する研究. 京都大学, 1965, 工学博士

ISSUE DATE:

1965-09-28

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211636>

RIGHT:

【264】

氏 名	三宅 坦 み やけ ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 58 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ガスクロマトグラフィーに関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 舟 阪 渡 教 授 田 村 幹 雄 教 授 穴 戸 圭 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、主として脂肪族、芳香族の石油系炭化水素、および高級アルコール類、アルキルフエノール類などの比較的高沸点の有機化合物のガスクロマトグラフ分析について研究したところを述べたもので、序論、3編および結論より成っている。

序論では、この研究の目的を述べている。

全般的にみて、この研究では、分析対象試料の性質上、分離手法を溶出展開法による気液クロマトグラフィーに限定し、特に (i) 試料成分の効果的な分離、(ii) その成分の同定、および (iii) その定量の三つの重要な項目について考察を加え、分離に及ぼす諸要素としては、主にカラム寸法、担体、固定相液、温度、キャリアーガスの性質、流速、圧力、試料の大きさなどを取り上げている。しかしてこの研究では、固定相液の選択性、すなわち、分離すべき混合物の成分に応じた固定相液を見出すことを主な研究課題とし、その他の要素は従属的に取り扱っている。

第1編は主として脂肪族炭化水素に関するもので、 C_6 までの炭化水素異性体を分析するにあたって固定相液と成分の留出位置に関する研究から出発して多成分混合物の完全分析に至る経過を述べている。

第1章はパラフィン、モノオレフィン、ジオレフィン、アセチレンおよび脂環族を含むすべての $C_1 \sim C_6$ 炭化水素 (21成分) の分析で、目的とする成分の分離に適した固定相を選定するために、混合液を固定相とする方法を開発し、混合物の組成と選択性の関係をしらべて中間的な極性を有する固定相液を自由につくり得ることを示した。混合液の分子と分子の間の相互作用のために、分配係数は必ずしも成分液体の容量分率に比例しないが、分配係数の対数と混合液組成 (wt. %) の間に近似的な直線関係が存在するという事実を見出した。この勾配と試料の分子構造について考察を加え、アピエゾン油、マレイン酸ジブチル、オキシジプロピオニトリルを用いて極性の連続的に異なった固定相を任意に調製して複雑な混合物を分析できる条件を見出した。

第2章、第3章では、第1章で述べた炭化水素の複雑な混合物の完全分析、すなわち、1回の操作で分

析するためにさらに分離効果の高い毛管カラムの適用性を研究している。内容積が小さく、したがって実効段容量が小さい毛管カラムを軽質成分に適用することは、従来困難とされていたが、分配係数と温度の関係についての考察に基づいて低温においてこの欠点を補い得ることを認め、多成分の分離が可能であることを見出した。またこれらの保持データを解析するために、ホールドアップの新しい計算法を提出している。しかして混合液を塗布した毛管を用いて -30°C で、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ および C_5 の一部を含む混合物を有効に分析できる条件を確立し得た。

第4章は C_5 、 C_6 の分析に関する研究で、沸点 60°C までの成分35種を準備し、代表的な固定相における保持データを測定した。これらの結果から、混合固定相における留出位置を推定することも可能となった。

第5章は固定相液の選択性に関するもので、固定相としての各種液体の性格を知り、同時に目的に適したものを選定するための基準として分配係数率による表示法を考案し、この方法によってパラフィン類、モノオレフィン類、脂環族、ジオレフィン類、アセチレン類の各タイプ間の分離に有効な液体を選定した。

第2編は芳香族炭化水素に関するもので、沸点約 200°C までの成分の分析法を研究した。

第1章は $\text{C}_6\sim\text{C}_9$ および C_{10} の一部を含む芳香族炭化水素の分析に関するもので、無極性の固定相液を用いてほぼすべての成分を有効に分離し得る条件を確立した。定量分析にあたりキャリアガスの違いによる検量線の直線性、その他の条件を調べ、共存する他のタイプの炭化水素の妨害を調べ、これの除去法を確立した。

第1章において m-, p-キシレンなどのように性質の近似した異性体は充填カラムでは分離困難であった。そこで第2章では C_{10} までの芳香族を分析するにあたり、このような異性体を分離する目的で毛管カラム法の適用を研究した。主として固定相分子と成分分子の間の π 電子関与に着目しながら、種々の液体について保持データを測定し、毛管を用いて理論段数を極端に高くし、かつ選択性の高い固定相液を用いることによって如何なる異性体の組合せでも有効に分離し得ることを見出した。

前章で述べた特殊な固定相を用いても、多数の異性体のすべてを同時に分離することは不可能であった。第3章はこの問題を解決する目的で、第1編で述べた混合固定相の手法を用いて極性の異なる2種の液体による混合液の組成と選択性の間に脂肪族と同様の傾向があることを確認した。種々の液体の組合せから推定される分離効果から、目的に合致した固定相をいくつか選定し、たとえばフタル酸ジノニル-ジニトロクロロベンゼン混合液で最良の条件を選べば全成分の完全分析が可能であることを見出した。一方、分配係数と蒸気圧の関係を導びき、これを利用して標準物質が得られない成分の留出位置を推定できることを示した。

上述のジニトロクロロベンゼン(DNCB)のようないわゆる極性の高い固定相液と溶質の間には通常の溶解力のほかに錯化合物形成の力の働くことが考えられる。第4章はこの力の選択性に及ぼす効果を明かにする目的で、フタル酸ジノニル(DNP)中におけるDNCB-芳香族の1:1錯化合物の安定度をガスクロマト的に測定し、電荷移動の点からアルキル置換基の安定度定数に与える電子的および立体的効果を考察した。安定度定数は一般にかなり小さいが、DNP-DNCB混合固定相においてDNCB濃度が増した際

の成分留出位置の移動は錯体の安定性に大きく依存していることがわかり、このようなときには安定度定数を選択性の指標とすることができることがわかった。

第3編で炭化水素以外の有機化合物、特に高級アルコール類、アルキルフェノール類の分析に関する研究など、ガスクロマトグラフ手法の応用例について述べた。

第1章は高級アルコールの分析について述べている。高級アルコールは試料の熱安定性およびピークの非対称性から、そのままの形で分析することは好ましくない。これを改良する目的で、ケテンによるアセチル化処理法を開発した。しかしアルキルメタルプロセスで得られる高級アルコール混合物は、この方法で処理したのち、シリコングリースを固定相として完全に分離定量することができた。

第2章はアルキルフェノールの分析に関するものである。ターシャリーブチルフェノール類、オクチルフェノール類の分析法について研究した。フェノールのOH基と固定相の相互作用について考察し、分子の構造、特にオルト位の置換基の有無、大きさなどによって相対留出位置が規制されることを認めた。また近接した異性体の分離の尺度として分離能の考えを導入した。

第3章はガスクロマトグラフ手法を高沸点液の組成分析に利用することを試みたことについて述べている。混合固定相の混合比と保持容量の間に密接な関係が存在する事実から、分析試料を固定相として用いるガスクロマトグラフ的手法で高沸点液の組成を知ることの可能性を証明した。この研究ではパラフィン、ナフテン、芳香族の混合物を被検試料としてこの関係を調べたもので、簡単な合成試料で一応の見通しを得た。

第4章では、ガスクロマトグラフ手法により、石油製品中の微量イオウの定量を行なったことについて述べている。すなわち、試料を白金網触媒上で水添分解し、発生する硫化水素を酢酸亜鉛と反応させ、定量的に放出される酢酸を水素炎イオン化検出器によって検出する方法を開発し、 $2\mu\text{g}$ 程度までのイオウを迅速にかつかなり高い精度で分析することができた。

結論は、以上の研究結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は、石油工業および石油化学工業において問題となる主として脂肪族、芳香族の石油系炭化水素、および高級アルコール類、アルキルフェノール類などの比較的高沸点の有機化合物のガスクロマトグラフ分析について研究したところを述べたもので、全般を通じて固定相液の選択性、すなわち、分離すべき混合物の成分に応じた固定相液を見出すことに重点がおかれている。

第1編ではパラフィン類および脂環族の飽和炭化水素のほかに、オレフィン類、アセチレン類などの不飽和炭化水素をも分析の対象としたため、 C_4 以下の軽質炭化水素においてもかなりの多成分となり、これらを都合よく分離するには既知の固定相では不十分なことから、著者はこのような場合、混合固定相の有効であることを見出し、混合組成を変えて選択性の異なった種々の固定相をつくりだすことに成功した。またこの際、保持データを解析するために、新しいホールドアップの計算法を案出している。

一方、毛管カラムは高い分離能を有するが、実効容量がきわめて小さいため、ガス状炭化水素の分離にはあまり用いられなかった。これについて低温で分離すれば、この欠点を補い得ることを明かにし、こ

のような考えに基づいて C_4 以下の全成分を分離し得る条件を見出した。また C_5 以上の炭化水素では、異性体の数がますます多くなるので、分析はそれだけ困難になるが、代表的な成分について保持データを測定し、混合固定相における留出位置を推定した。

一般に与えられた成分間の分離に適した液体を選択するための一般則を見出すには、溶質分子と溶媒分子の間の分子間力の均衡に基づいた選択性の表示法を定めることが必要であるが、固定相液の各炭化水素タイプに対する選択性を比較するにあたって、タイプごとに代表成分を選び出し、これらのうちの3種を一組の試料溶質として同じ条件で測定した分配係数の分率を選択性の尺度とする方法を見出した。

第2編は芳香族炭化水素に関するもので、主として C_{10} までのアルキルベンゼン類を取りあげている。 C_9 以下の主要成分は、無極性の固定相液を用いた充填カラムによって比較的容易に分離することができるが、*m*-, *p*-キシレンのように、この方法で分離し得ない性質の類似した異性体も、毛管カラムを用いれば、容易に分離できることを認めた。 C_{10} 混合物のように異性体の多いものでは、上述の混合固定相の手法を適用するのが有利であってフタル酸ジノニル-ジニトロクロロベンゼン混合液を用いれば、 $C_6 \sim C_{10}$ の全成分を一度に分離することができた。また芳香族炭化水素の分離に有効な固定相の挙動を明確にするために、ガスクロマトグラフィーにおける分配係数の測定から、ジニトロクロロベンゼン-芳香族炭化水素錯化合物の安定度定数を測定した。

第3編でとりあげた高級アルコール類およびアルキルフェノール類はいずれもかなり高沸点成分を含むもので、高温ガスクロマトグラフィーの例である。高級アルコールは試料の熱安定性およびピークの非対称性から、そのままの形で分析するのは好ましくなく、著者は新たにケテンによるアセチル化法を開発し、好結果を収めた。またアルキルフェノールはターシャリーブチルフェノール類およびオクチルフェノール類であるが、この際、近接成分間の分離の尺度として分離能の考えを導入して検討している。

さらに混合固定相の混合比と保持時間の間に密接な関係がある事実から、分析試料を固定相として用いるガスクロマトグラフの手法で高沸点液の組成を知ることの可能性を証明し、高級パラフィン、ナフテンおよび芳香族炭化水素の混合物を被検試料として、この関係を調べ、簡単な既知試料で一応の見通しを得ている。

最後にガスクロマトグラフの手法によって石油製品中の $2\mu\text{g}$ 程度までのきわめて微量のイオウを定量する新しい方法を開発した。

これを要するにこの論文は石油工業や石油化学工業において問題となる炭化水素その他の分析にガスクロマトグラフィーを適用することによって、その分析上に役立つ多くの知見を加えたものであって、学術上ならびに工業上に寄与するところがすくなくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。